

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17088

(P2000-17088A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 3 E 0 8 6
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	A 4 F 0 7 1
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
C 0 8 F 8/04		C 0 8 F 8/04	4 J 0 2 6
210/02		210/02	4 J 0 3 2
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-185794	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年7月1日 (1998.7.1)	(71) 出願人	391013461 京阪セロファン株式会社 京都府京都市右京区西院月双町5番地
		(72) 発明者	広瀬 敏行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	100075524 弁理士 中嶋 重光 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 易打ち抜き開封性包装材料

(57) 【要約】

【課題】 防湿性、耐薬品性に優れるとともに、易打ち抜き開封性に優れた包装材料を提供する。

【解決手段】 アイソット衝撃強度が  $18 \text{ kJ/m}^2$  以下かつ引張伸びが 20% 以下であって、[I-1]: エチレンと特定の式で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、[I-2]: 環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[I-3]: 上記[I-2]開環重合体または共重合体の水素化物、および[I-4]: 上記[I-1]、[I-2]または[I-3]のグラフト変性物からなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂 (A) よりなる易打ち抜き開封性包装材料。

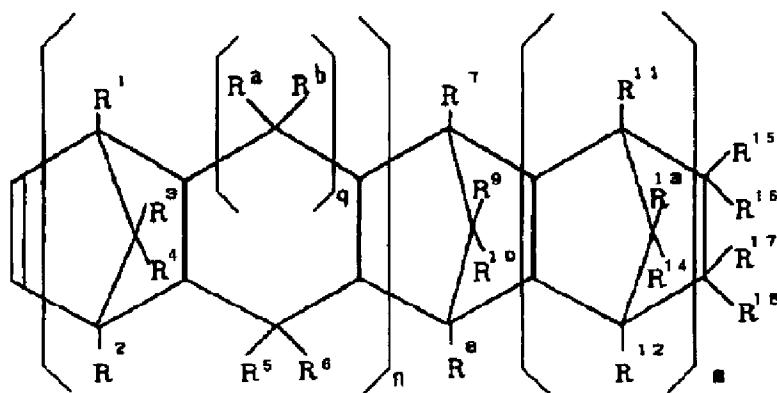
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アイゾット衝撃強度が $18\text{ kJ/m}^2$ 以下、かつ引張伸びが20%以下である、下記 [I-1]、[I-2]、[I-3] および [I-4] からなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂 (A) よりな

ることを特徴とする易打ち抜き開封性包装材料；

[I-1] エチレンと下記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体；

【化1】

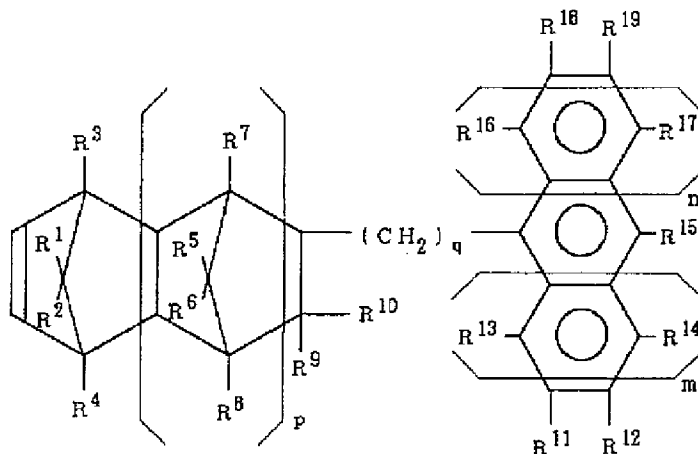


... (I)

(式 (I) 中、 $n$  は0または1であり、 $m$  は0または1以上の整数であり、 $q$  は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^a$  および  $R^b$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$  は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ

該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また  $R^{15}$  と  $R^{16}$  とで、または  $R^{17}$  と  $R^{18}$  とでアルキリデン基を形成していてもよい。)、

【化2】



... (II)

(式 (II) 中、 $p$  および  $q$  は0または1以上の整数であり、 $m$  および  $n$  は0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{19}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  および  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{13}$  または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)、 [I-2] 上記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの開環重合体また

は共重合体、 [I-3] 上記 [I-2] の開環重合体または共重合体の水素化物、および [I-4] 上記 [I-1]、[I-2] または [I-3] のグラフト変性物。

【請求項2】 前記環状オレフィン系樹脂の軟化点が、 $100^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする請求項1に記載の包装材料。

【請求項3】 前記環状オレフィン系樹脂が、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体またはエチレン・ノルボルネン共重合体である請求項1または2に記載の包装材料。

【請求項4】 前記環状オレフィン系樹脂とポリオレフ

インとが積層されてなる請求項1ないし3のいずれか1項に記載の包装材料。

【請求項5】 請求項1ないし4に記載の包装材料を用いることを特徴とするプレススルーパックまたはプリスターパック用蓋材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特定の環状オレフィン系重合体からなる易打ち抜き開封性に優れる包装材料に関する。さらには、それを用いた防湿性、耐薬品性、易打ち抜き開封性に優れたプレススルーパック（PTP）等の蓋材に関する。

【0002】

【従来の技術】錠剤、カプセルなどの医薬品やガム、チョコレートなどの菓子包装などに使われているプレススルーパック（PTP）の多くは、硬質塩化ビニル樹脂やポリプロピレンのシート上に、真空または圧空成形により形成されたポケットを有する底材と、それを閉塞する蓋材とよりなっている。この蓋材には、従来、アルミニウムが広く用いられてきたが、アルミニウムは、製造時に多大の電気エネルギーを消費し、焼却処分時には残灰を残したり炉を傷める等の問題があり環境保護の面から

代替材の出現が待ち望まれていた。プレススルーパック等の蓋材とするためには、プリスターパックに充填された錠剤を底材側から指で押し出すことにより容易に蓋材が破れる（易打ち抜き開封性）ことが必要であり、防湿性、耐薬品性ととも、このような適度な脆さをもつ材料が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、防湿性、耐薬品性に優れるとともに、易打ち抜き開封性（易開封性）に優れた包装材料を提供することを目的とする。

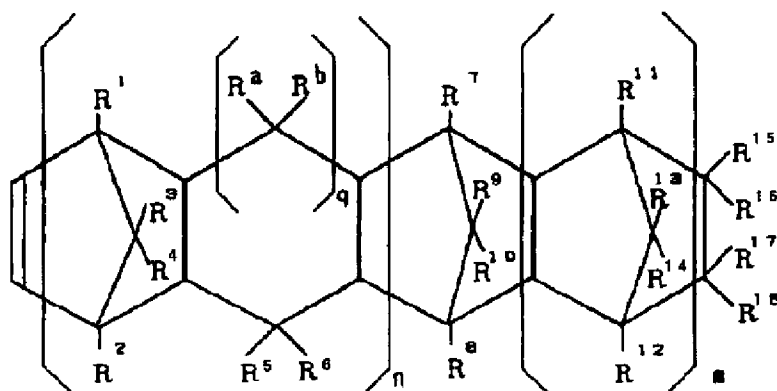
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係る易打ち抜き開封性包装材料は、アイゾット衝撃強度が $18\text{ kJ/m}^2$ 以下、かつ引張伸びが20%以下である、下記[I-1]、[I-2]、[I-3]および[I-4]からなる群から選ばれる少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂（A）よりなることを特徴とする。

[I-1] エチレンと下記式（I）または（II）で表される環状オレフィンとを共重合させて得られるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体；

【0005】

【化3】



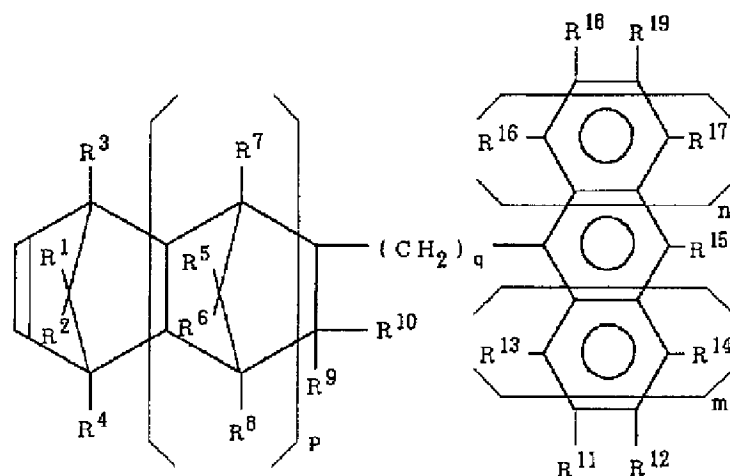
・ ・ ・ ( I )

（式（I）中、nは0または1であり、mは0または1以上の整数であり、qは0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ

該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい。）

【0006】

【化4】



... (II)

(式 (II) 中、 $p$  および  $q$  は 0 または 1 以上の整数であり、 $m$  および  $n$  は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{19}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  および  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{13}$  または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素数 1～3 のアルキレン基を介して結合しているてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)、[I-2] 上記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[I-3] 上記 [I-2] 開環重合体または共重合体の水素化物、および [I-4] 上記 [I-1]、[I-2] または [I-3] のグラフト変性物。

【0007】また、本発明では、前記環状オレフィン系樹脂の軟化点が、 $100^\circ\text{C}$  以上であることが好ましい。

【0008】また、本発明では、前記環状オレフィン系樹脂が、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体またはエチレン・ノルボルネン共重合体であることが好ましい。

【0009】また、本発明に係る包装材料は、前記環状オレフィン系樹脂とポリオレフィンとが積層されてなるものが好ましい。

【0010】また、本発明では、前記包装材料を用いたプレスルーバックまたはプリスターバック用蓋材が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る易打ち抜き開封性包装材料について具体的に説明する。

【0012】本発明は、特定の環状オレフィン系樹脂を用いた易打ち抜き開封性包装材料である。まず、環状オレフィン系樹脂 (A) について説明する。

#### (A) 環状オレフィン系樹脂

本発明では、環状オレフィン系樹脂 (A) として、[I-1] : エチレンと下記式 (I) または (II) で表される環

状オレフィンとのランダム共重合体、[I-2] : 下記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの開環重合体または共重合体、[I-3] : 上記 [I-2] 開環重合体または共重合体の水素化物、および [I-4] : 上記 [I-1]、[I-2] または [I-3] のグラフト変性物から選ばれる少なくとも一種が用いられる。

【0013】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 (A) は、非晶性または低結晶性であり、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常 20% 以下、好ましくは 10% 以下であることが望ましい。

【0014】本発明の環状オレフィン系樹脂 (A) は、 $135^\circ\text{C}$  のデカリン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が、 $0.01 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ 、好ましくは  $0.03 \sim 1.0 \text{ dl/g}$  さらに好ましくは  $0.05 \sim 5.0 \text{ dl/g}$  であることが望ましい。また、ASTM D1238 に準じ  $260^\circ\text{C}$ 、荷重  $2.16 \text{ kg}$  で測定した溶融流れ指数 (MFR) は、 $0.1 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは  $1 \sim 80 \text{ g/10分}$ 、さらに好ましくは  $5 \sim 50 \text{ g/10分}$  であることが望ましい。

【0015】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 (A) のアイゾット衝撃強度は、ASTM D256 に準拠して測定したノッチ無しアイゾット衝撃強度の値として、 $18 \text{ kJ/m}^2$  以下、好ましくは  $15 \text{ kJ/m}^2$  以下である。また、引張伸びは、ASTM D638 に準拠し  $5 \text{ mm/分}$  の引張速度で測定した引張伸びの値として、20% 以下、好ましくは 10% 以下である。

【0016】また、環状オレフィン系樹脂の軟化点は、サーマルメカニカルアナライザーで測定した軟化点 (TMA) として、通常  $100 \sim 230^\circ\text{C}$  の範囲内が好ましく、 $110 \sim 210^\circ\text{C}$  の範囲内がより好ましい。さらに、DSC で測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、好ましくは  $90 \sim 220^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲である。

【0017】ここで、まず本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂 (A) を形成する式 (I) または (II) で

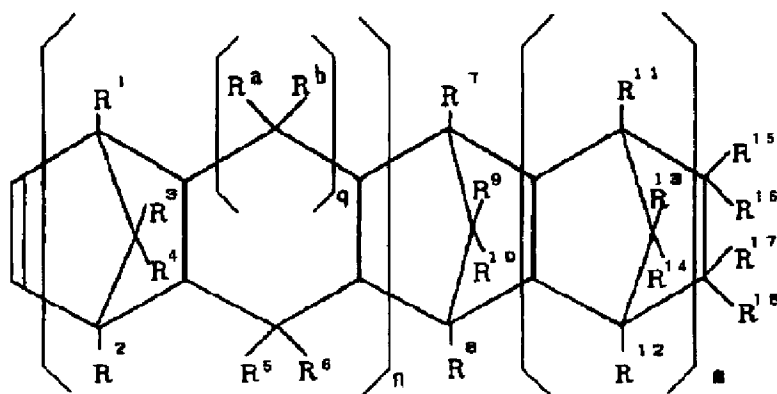
表されるについて説明する。

# 環状オレフィン

本発明で用いられる環状オレフィン、下記式で表わさ

れる。

【化5】



... (I)

上記式 (I) 中、n は 0 または 1 であり、m は 0 または 1 以上の整数であり、q は 0 または 1 である。なお、q が 1 の場合には、R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に、下記の原子または炭化水素基であり、q が 0 の場合には、それぞれの結合手が結合して 5 員環を形成する。

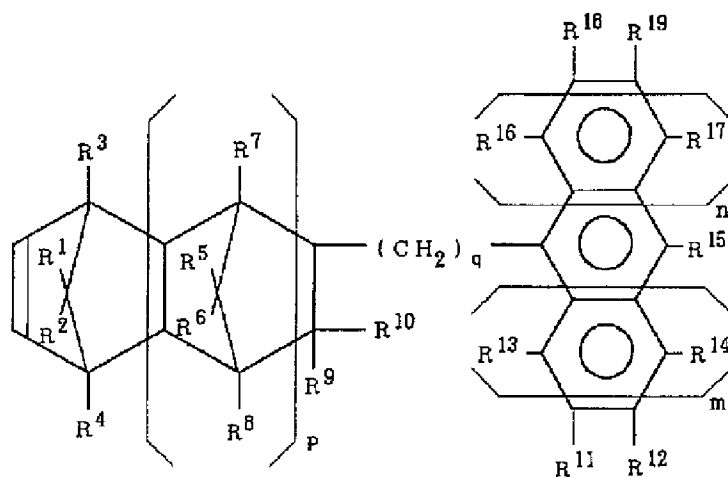
【0018】R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup>ならびに R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0019】また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素原子数 1~20 のアルキル基、炭素原子数 3~15 のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、キシル基、オクチル基、デ

シル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。さらに上記式 (I) において、R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup> がそれぞれ結合して (互いに共同して) 単環または多環を形成していてもよく、しかも、このようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。

【0020】ここで形成される単環または多環を具体的に下記に例示する。

【化6】



... (II)

式 (II) 中、p および q は 0 または 1 以上の整数であり、m および n は 0、1 または 2 である。また R<sup>1</sup>~R<sup>19</sup> は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素またはアルコキシ基である。

【0021】ハロゲン原子は、上記式 (I) におけるハ

ロゲン原子と同じ意味である。また炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数 1~20 のアルキル基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3~15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、

メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基およびアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基およびフェニルエチル基などが挙げられる。

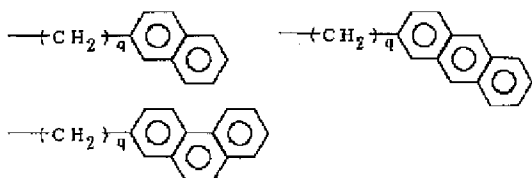
【0022】また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基などを挙げることができる。これらの炭化水素基およびアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。

【0023】ここで、 $R^9$ および $R^{10}$ が結合している炭素原子と、 $R^{13}$ が結合している炭素原子または $R^{11}$ が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 $R^9$ および $R^{13}$ で表される基が、または $R^{10}$ および $R^{11}$ で表される基が、互いに共同して、メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )またはプロピレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

【0024】さらに、 $n=m=0$ のとき、 $R^{15}$ と $R^{12}$ または $R^{15}$ と $R^{19}$ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、たとえば下記のような $R^{15}$ と $R^{12}$ がさらに芳香族環を形成している基が挙げられる。

【0025】

【化7】

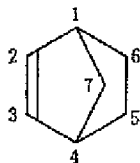


ここで $q$ は式(II)における $q$ と同じ意味である。

【0026】上記のような式(I)または式(II)で示される環状オレフィンを、より具体的に次に例示する。

一例として、

【化8】



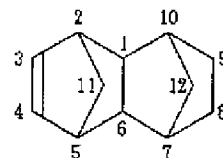
で示されるビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン (=ノルボルネン) (上記一般式中において、1～7の数字は、炭素の位置番号を示す。) および該化合物に炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

【0027】この置換炭化水素基として、5-メチル、5,6-ジメチル、1-メチル、5-エチル、5-n-ブチル、5-イソブチル、7-メチル、5-フェニル、5-メチル-5-フェニル、5-ベンジル、5-トリル、5-(エチルフェニル)、5-(イソプロピルフェニル)、5-(ピフェニル)、5-( $\beta$ -ナフチル)、5-( $\alpha$ -ナフチル)、5-(アントラセニル)、5,6-ジフェニルを例示することができる。

【0028】さらに他の誘導体として、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどのビシクロ [2.2.1] -2-ヘプテン誘導体を例示することができる。

【0029】この他、トリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、5-メチルトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン誘導体、

【化9】



で示されるテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、およびこれに炭化水素基が置換した誘導体が挙げられる。

【0030】その炭化水素基として、8-メチル、8-エチル、8-プロピル、8-ブチル、8-イソブチル、8-ヘキシル、8-シクロヘキシル、8-ステアリル、5,10-ジメチル、2,10-ジメチル、8,9-ジメチル、8-エチル-9-メチル、11,12-ジメチル、2,7,9-トリメチル、2,7-ジメチル-9-エチル、9-イソブチル-2,7-ジメチル、9,11,12-トリメチル、9-エチル-11,12-ジメチル、9-イソブチル-11,12-ジメチル、5,8,9,10-テトラメチル、8-エチリデン、8-エチリデン-9-メチル、8-エチリデン-9-エチル、8-エチリデン-9-イソプロピル、8-エチリデン-9-ブチル、8-n-プロピリデン、8-n-プロピリデン-9-メチル、8-n-プロピリデン-9-エチル、8-n-プロピリデン-9-イソプロピル、8-n-プロピリデン-9-ブチル、8-イソプロピリデン、8-イソプロピリデン-9-メチル、8-イソプロピリデン-9-エチル、8-イソプロピリデン-9-イソプロピル、8-イソプロピリデン-9-ブチル、8-クロロ、8-ブロモ、8-フルオロ、8,9-ジクロロ、8-フェニル、8-メチル-8-フェニル、8-ベンジル、8-トリル、8-(エチルフェニル)、8-(イソプロピルフェニル)、8,9-ジフェニル、8-(ピフェニル)、8-( $\beta$ -ナフチル)、8-( $\alpha$ -ナフチル)、8-(アントラセニル)、5,6-ジフェニル等を例示することができる。

【0031】さらには、(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)とシクロペンタジエンとの付加物などのテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>] -4-ペンタデセンおよびその誘導体、ペンタシクロ [7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>] -3-ペンタデセンおよびその誘導体、ペンタシクロ [8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>] -3-ヘキサデセンおよびその誘導体、ペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘキサデセンおよびその誘導体、ヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>] -5-エイコセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセンおよびその誘導体、ヘプタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセンおよびその誘導体、オクタシクロ [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>] -5-ドコセンおよびその誘導体、ノナシクロ [10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>] -5-ペンタコセンおよびその誘導体などが挙げられる。

【0032】本発明で使用するののできる前記式

(I) または式 (II) の具体例は、上記した通りであるが、より具体的なこれらの化合物の構造については、本願出願人の出願に係る特開平7-145213号公報明細書の段落番号【0032】～【0054】に示されており、本願発明においても、上記明細書に例示されるものを本願発明の環状オレフィンとして使用することができる。

【0033】上記のような一般式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの製造方法としては、例えば、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とのディールス・アルダー反応を挙げることが出来る。

【0034】これらの環状オレフィン、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で

用いられる環状オレフィン系樹脂は、上記のような式 (I) または (II) で表される環状オレフィンを用いて、たとえば特開昭60-168708号、同61-120816号、同61-115912号、同61-115916号、同61-271308号、同61-272216号、同62-252406号および同62-252407号などの公報において本出願人が提案した方法に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0035】[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体

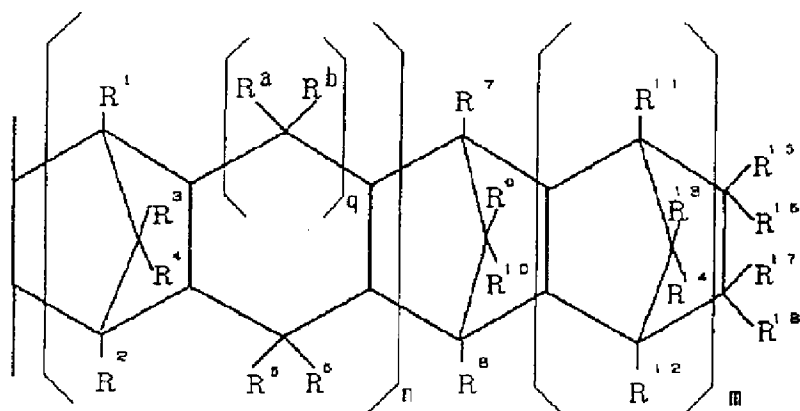
[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を、通常は20～95モル%、好ましくは30～90モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を、通常は5～80モル%、好ましくは10～70モル%の量で含有している。なおエチレンおよび環状オレフィンの組成比は、<sup>13</sup>C-NMRによって測定される。

【0036】この[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導される構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体を実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体有機溶媒に溶解した際に、この溶液に不溶分が含まれていないことにより確認することができる。たとえば、極限粘度[η]を測定する際に、この共重合体が135℃のデカリンに完全に溶解することにより確認することができる。

【0037】本発明で用いられる[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式 (III) または (IV) で示される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【0038】

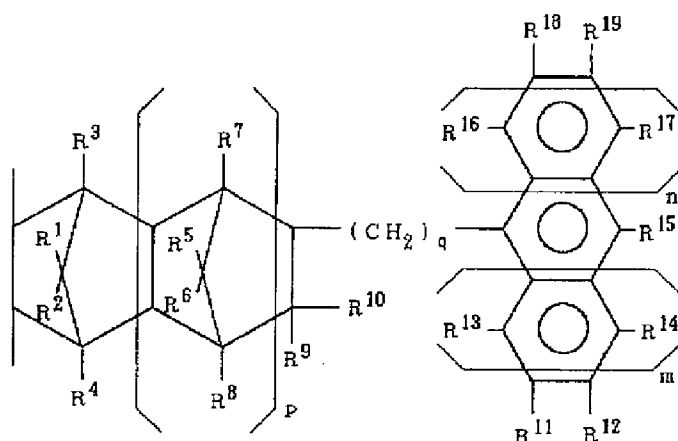
【化10】



... (III)

式 (III) において、n、m、q、R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR

<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は式 (I) と同じ意味である。



式 (IV) において、n、m、p、q および R<sup>1</sup>~R<sup>19</sup> は式 (II) と同じ意味である。

【0040】また本発明で用いられる [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を有していてもよい。このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンを挙げることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンおよび1-エイコセンなどの炭素数3~20のα-オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンおよびシクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエンおよび5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類を挙げることができる。

【0041】これらの他のモノマーは、単独であるいは組み合わせて用いることができる。

[I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常は20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

【0042】本発明で用いられる [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式 (I) または (II) で表される環状オレフィンとを用いて前記公報に開示された製造方法により製造することができ

る。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中で行ない、触媒として該炭化水素溶媒に可溶性のパナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0043】また、この共重合反応では固体状IVB族メタロセン系触媒を用いることもできる。ここで固体状IVB族メタロセン系触媒とは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物と、必要により配合される有機アルミニウム化合物とからなる触媒である。ここでIV族の遷移金属としては、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、これらの遷移金属が少なくとも1個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有している。シクロペンタジエニル骨格を含む配位子の例としては、アルキル基が置換していてもよいシクロペンタジエニル基またはインデニル基、テトラヒドロインデニル基、フロオレニル基を挙げることができる。これらの基は、アルキレン基など他の基を介して結合していてもよい。また、シクロペンタジエニル骨格を含む配位子以外の配位子の例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基等があげられる。

【0044】また、有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物は、通常オレフィン系樹脂の製造に使用されるものを用いることができる。このような固体状IVB族メタロセン系触媒については、例えば特開昭61-221206号、同64-106号および特開平2-173112号公報等に記載されているものを使用しうる。

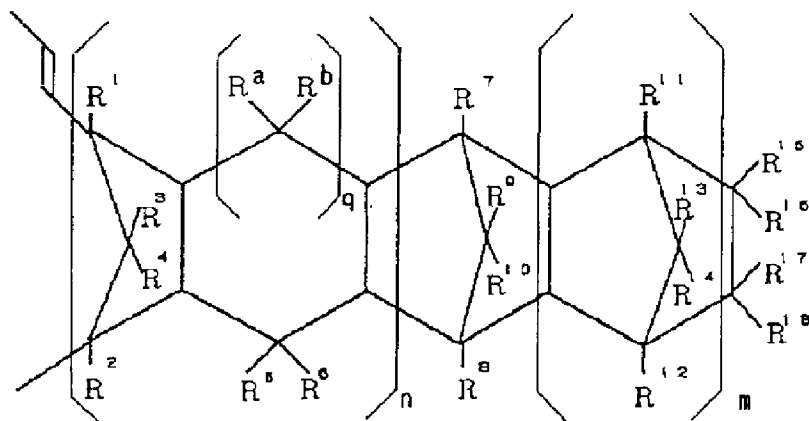
【0045】[I-2] 環状オレフィンの開環重合体または共重合体

環状オレフィンの開環重合体または開環共重合体において、上記式 (I) または (II) で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式 (V) または (VI) で表される繰り返し単位を構成していると考えられる。

【0046】



【化12】

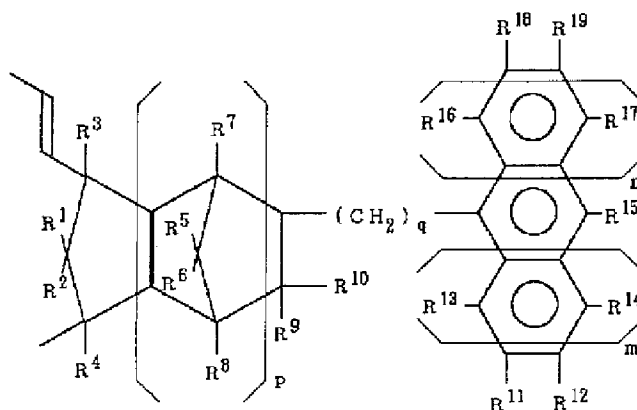


... (V)

式(V)において、n、m、qおよび $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は式(I)と同じ意味である。

【0047】

【化13】



... (VI)

式(VI)において、n、m、p、qおよび $R^1 \sim R^{19}$ は式(II)と同じ意味である。

【0048】このような開環重合体または開環共重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができ、例えば、上記式(I)で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウムまたは白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブテンなどから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

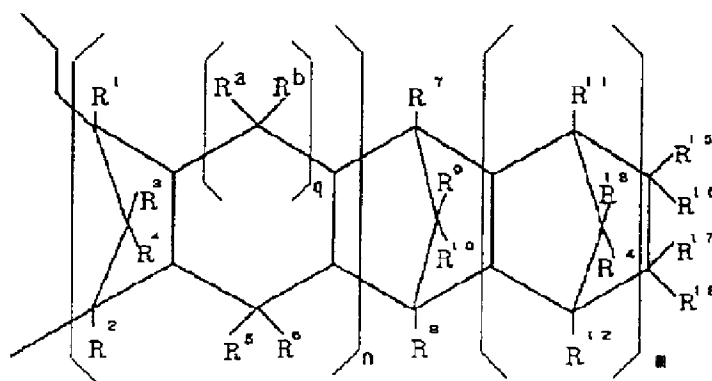
【0049】[I-3] 開環重合体または共重合体の水素化物

本発明で用いられる[I-3] 開環重合体または共重合体の水素化物は、上記のようにして得られる開環重合体または共重合体[I-2]を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。

【0050】この[I-3] 開環重合体または共重合体の水素化物においては、式(I)または(II)で表される環状オレフィンのうち少なくとも一部は、下記式(VI I)または(VIII)で表される繰り返し単位を有していると考えられる。

【0051】

【化14】

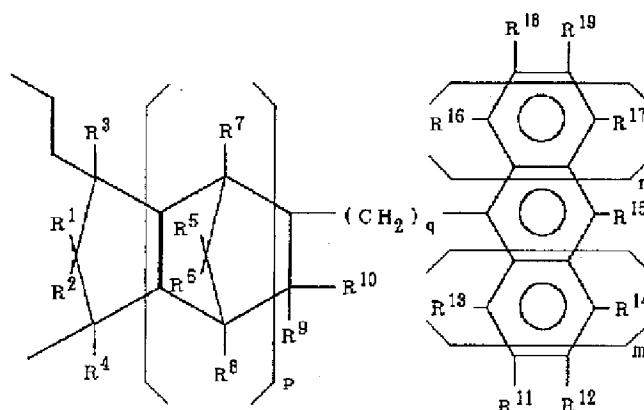


式 (VII) において、 $n$ 、 $m$ 、 $q$  および  $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^a$  および  $R^b$  は式 (I) と同じ意味である。

【0052】

【化15】

... (VII)



式 (VIII) において、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1 \sim R^{19}$  は式 (II) と同じ意味である。

#### 【0053】 [I-4] グラフト変性物

環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記の [I-1] エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、[I-2] 環状オレフィンの開環重合体または共重合体、または [I-3] 開環重合体または共重合体の水素化物のグラフト変性物である。

【0054】ここで用いられる変性剤としては、通常不飽和カルボン酸類があげられ、具体的には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、エンドシスービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸<sup>TM</sup>)などの不飽和カルボン酸、さらにこれら不飽和カルボン酸の誘導体たとえば不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カルボン酸イミド、不飽和カルボン酸のエステル化合物などが例示される。

【0055】不飽和カルボン酸の誘導体としては、より具体的に、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、塩化マレニル、マレイミド、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどが挙げられる。

【0056】これらのなかでは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカル

... (VIII)

ボン酸および $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物たとえばマレイン酸、ナジック酸およびこれら酸の無水物が好ましく用いられる。これらの変性剤は、2種以上組合わせて用いることもできる。

【0057】このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを所望の変性率になるように混合することにより製造することもできる。

【0058】環状オレフィン系樹脂と変性剤とから環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物を得るには、従来公知のポリマーの変性方法を広く適用することができる。たとえば熔融状態にある環状オレフィン系樹脂に変性剤を添加してグラフト重合(反応)させる方法、あるいは環状オレフィン系樹脂の溶媒溶液に変性剤を添加してグラフト反応させる方法などによりグラフト変性物を得ることができる。

【0059】このようなグラフト反応は、通常60~350℃の温度で行われる。またグラフト反応は、有機過酸化物およびアゾ化合物などのラジカル開始剤の共存下に行うことができる。

【0060】また上記のような変性率の変性物は、環状オレフィン系樹脂と変性剤とのグラフト反応によって直接得ることができ、また環状オレフィン系樹脂と変性剤とのグラフト反応によって予め高変性率の変性物を得た後、この変性物を未変性の環状オレフィン系樹脂で所望の変性率となるように希釈することによって得ることもできる。

【0061】本発明では、環状オレフィン系樹脂(A)として、上記のような[I-1]、[I-2]、[I-3]および[I-4]のいずれかを単独で用いることができ、またこれらを組み合わせて用いることもできる。これらのうち、エチレン・環状オレフィンランダム共重合体[I-1]が好ましく用いられる。さらには、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体またはエチレン・ノルボルネン共重合体が好ましい。

【0062】本発明においては、この環状オレフィン系樹脂(A)に、さらに、他の樹脂を配合してなる樹脂組成物を用いることもできる。ここで環状オレフィン系樹脂に添加しうる重合体(樹脂成分)を以下に例示する。

【0063】添加し得る他の樹脂成分

(1) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体。

具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1およびポリスチレンなどのポリオレフィンが挙げられる。なおこれらのポリオレフィンは架橋構造を有していてもよい。

【0064】(2) ハロゲン含有ビニル重合体。

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなどが挙げられる。

【0065】(3)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸とその誘導体から誘導された重合体。

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、または前記の重合体を構成するモノマーとの共重合体、たとえばアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0066】(4) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導される重合体。

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリスレアリル酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、または前記重合体を構成するモノマーとの共重合体、たとえばエチレン、酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

【0067】(5) エポキシドから誘導される重合体。

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルから誘導された重合体などが挙げられる。

【0068】(6) ポリアセタール。

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、モノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなどが挙げられる。

【0069】(7) ポリフェニレンオキシド。

(8) ポリカーボネート。

(9) ポリスルホン。

(10) ポリウレタンおよび尿素樹脂。

【0070】(11) ジアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド。

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などが挙げられる。

【0071】(12) ジカルボン酸およびジアルコールおよび/またはオキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されたポリエステル。

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサントレフタレートなどが挙げられる。

【0072】(13) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体。

具体的には、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

【0073】(14) アルキッド樹脂。

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂などが挙げられる。

(15) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂。

【0074】(16) 天然重合体。

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテルなどが挙げられる。

(17) 軟質重合体。

【0075】本発明に係る包装材料においては、このような重合体のうちでも、(1) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体(具体的にはポリオレフィン)、あるいは(17) 軟質重合体が好ましい。軟質重合体の中では、次に説明する $\alpha$ -オレフィン系共重合体(ii)が好適に用いられる。以下、本発明で好ましく使用される軟質重合体について説明する。

【0076】〔環状オレフィン成分を含む軟質重合体(i)〕環状オレフィン成分を含む軟質重合体は、エチレン成分と、前記環状オレフィン系樹脂を調製する際に使用したものと同種の環状オレフィン(式(I)あるいは式(II)で表わされる)成分とを共重合させることによ

り得られる共重合体である。この軟質重合体 (i) には、環状オレフィン成分およびエチレン成分を必須成分とする他に、 $\alpha$ -オレフィン成分を本発明の目的を損なわない範囲で使用する事ができる。

【0077】ここで用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。また、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状オレフィン、環状ジエンも好ましい。

【0078】環状オレフィン成分を含む軟質重合体 (i) において、エチレン成分は40~98モル%、好ましくは50~90モル%の範囲で用いられる。また $\alpha$ -オレフィン成分は2~50モル%の範囲で用いられ、環状オレフィン成分は2~20モル%、好ましくは2~15モル%の範囲で用いられる。

【0079】軟質重合体 (i) は、前記環状オレフィン系樹脂と相違して、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が0℃以下、好ましくは-10℃以下であり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が、通常は0.01~1.0 dl/g、好ましくは0.8~7 dl/gである。軟質重合体 (i) のX線回折法により測定した結晶化度は、通常は0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲のものである。

【0080】軟質重合体 (i) の製造は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252406号公報などで本出願人が提案した方法に従い適宜に条件を選択した方法で行うことができる。

【0081】 $[\alpha$ -オレフィン系共重合体 (ii)] 軟質重合体として用いられる $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (i) は、少なくとも2種の $\alpha$ -オレフィンからなり、非晶性ないし低結晶性の共重合体である。具体的な例としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体およびプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体がある。

【0082】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を構成する $\alpha$ -オレフィンは、通常炭素数3~20のものが用いられ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンなど、あるいはこれらの混合物が挙げられる。この内、特に炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のモル比 (エチレン/ $\alpha$ -オレフィン) は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に40/60~95/5である。また、上記モル比は $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には40/60~90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフ

インが炭素数4以上である場合には50/50~95/5であることが好ましい。

【0083】プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、通常炭素数4~20のものが用いられ、具体的には、1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-デセンなど、あるいはこれらの混合物が挙げられる。このうち、特に炭素数4~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。上記のようなプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体においては、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比 (プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン) は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に50/50~95/5である。

【0084】 $[\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体 (iii)] 軟質重合体として使用される $\alpha$ -オレフィン・ジエン系共重合体 (iii) としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴム、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴムがある。これらの共重合体ゴムを構成する $\alpha$ -オレフィンは、通常、炭素数3~20 (プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の場合は4~20) の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンあるいはこれらの混合物などが挙げられる。これらの中では、炭素原子数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

【0085】また、これらの共重合体ゴムを構成するジエン成分は、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンのような鎖状非共役ジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンおよび6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネンのような環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどが挙げられる。上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体ゴムでは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比 (エチレン/ $\alpha$ -オレフィン) は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても相違するが、一般には40/60~90/10である。

【0086】また、これら共重合体ゴム中におけるジエン成分から誘導される繰返し単位の含有量は、通常は1~20モル%、好ましくは2~15モル%である。

【0087】[芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体 (iv)] 軟質重合体として使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン系軟質共重合体は、芳香族ビニル系炭化水素、共役ジエン系のランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素化物である。具体的にはスチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴ

ム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソpreneブロック共重合体ゴム、スチレン・イソprene・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・イソprene・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム、あるいはこれらのゴムにスチレン、アクリル酸メチル等をグラフト重合したゴムなどが用いられる。これらの共重合体ゴムにおいて、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体ゴムである。

【0088】[イソpreneまたはイソprene・共役ジエンからなる軟質重合体または共重合体(v)]軟質重合体として使用されるイソprene系軟質重合体または共重合体(v)は、具体的には、ポリイソpreneゴム、ポリイソpreneゴム、ポリブタジエンゴム、イソprene・イソprene共重合体ゴムなどである。

【0089】なお、上記軟質重合体(ii)~(v)の共重合体の特性は、環状オレフィン成分を含む軟質重合体(i)の特性とほぼ同様であり、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常は0.01~10dl/g、好ましくは0.08~7dl/gの範囲であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は、通常は、0~10%、好ましくは0~7%、特に好ましくは0~5%の範囲内にある。

【その他の添加物】本発明に係る包装材料は、上記環状オレフィン系樹脂(A)および、必要により添加しうる上述の他の樹脂成分からなっているが、これらの成分に加えて、発明の目的を損なわない範囲で、従来公知の耐熱安定性、耐候安定性、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどが配合されていてもよい。

【0090】たとえば、任意成分として配合される安定剤としては、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどのフェノールカルシウム系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1,2-ヒドロキシステアリン酸などの脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよい。たとえばテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ

ート]メタンとステアリン酸亜鉛とグリセリンモノステアレートとの組み合わせなどを例示できる。これらの安定剤は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0091】また、有機充填剤および無機充填剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。

【0092】本発明で使用する環状オレフィン系樹脂と他の樹脂成分との混合方法としては、それ自体公知の方法が適用できる。たとえば各成分を同時に混合する方法などである。

#### 【0093】易打ち抜き開封性包装材料の製造

上記のようにして調製された環状オレフィン系樹脂

(A)、あるいは該樹脂(A)を含有する樹脂組成物は、Tダイ法、インフレーション法、プレス成形法、樹脂を溶剤に溶かして流延後乾燥する方法、一軸延伸または二軸延伸など、それ自体公知の方法を利用してシート状またはフィルム状に成形することにより、本発明の易打ち抜き開封性包装材料を得ることができる。本発明に係る包装材料の厚さは、その用途を考慮して適宜設定することができる。

【0094】本発明に係る易開封性包装材料は、環状オレフィン系樹脂(A)、あるいは(A)を含有する樹脂組成物よりなる単層、もしくは環状オレフィン系樹脂

(A)あるいは(A)を含有する樹脂組成物が少なくとも1層を形成している積層体として利用される。特に、環状オレフィン系樹脂(A)、あるいは(A)を含有する樹脂組成物と積層する相手としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリメチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィンがヒートシール性、衛生性などの観点から好ましく用いられる。

【0095】また積層する相手としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体などのα-オレフィン同士の共重合体、異なる複数のα-オレフィンとエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンの様な非共役ジエンとの共重合体、ポリアミド、ポリエステル、エチレンとビニルアルコールとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体(EVA)、エチレンとエチルアクリレートまたはメチルアクリレートなどのアクリル酸エス

テルとの共重合体、エチレンとアクリル酸（およびアクリル酸エステル）共重合体のアルカリ金属、アルカリ土類金属または、亜鉛との塩、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、セロファンなども好適に用いられる。また、紙、アルミ箔を層の構成成分として用いることも可能である。

【0096】環状オレフィン系樹脂（A）、あるいは（A）を含有する樹脂組成物を含む積層体は、従来より公知の方法を適宜利用することにより製造することができる。例えば、上記環状オレフィン系樹脂（A）と、上述したような他の樹脂とを熔融状態でシート状に共押出しする方法、シートまたはフィルム状の成形体表面に熔融した樹脂を押し出して成形する方法、公知の接着剤で張り合わせる方法、あるいは、これらの複数のシートまたはフィルム状の成形体を加熱加圧することにより張り合わせる方法などにより得られる。

【0097】上記の様な方法で製造された単層または多層シートまたはフィルムには遮光性、防湿性、ガスバリアー性などを付与する目的でアルミニウムや酸化珪素などを蒸着などの方法で薄膜コーティングすることも可能である。また、接着性や印刷性を向上させるためコロナ処理、プラズマ処理、フレーム処理、電子線処理などを施すこともできる。

【0098】このようにして得られた本発明に係る易打ち抜き開封性包装材料は、比較的小さな力で突き破ることができる。また、引き裂き性が容易でデッドホールド性にも優れているとともに、防湿性や剛性にも優れている。

【0099】このように本発明の易打ち抜き開封性包装材料は、易打ち抜き性、易引き裂き性などの開封性、デッドホールド性、防湿性、剛性、透明性が優れているので食品、薬品、器具などに用いられる袋状の包装、ラベル状の包装等の包装材料に適している。また、本発明のシート状またはフィルム状の成形体が一軸または二軸延伸されている場合、シュリンクフィルムとして使用することも可能である。さらに、本発明に関わる成形体特にブリスターパックまたはプレススルーパックの蓋材として用いた場合、防湿性が優れているため内容物の保護性が高く、人の手で容易に突き破ることができるので内容物の取り出し性も良好である。また、使用后、焼却廃棄してもダイオキシン、塩化水素等の有害ガスを発生せず、炉を傷めず、残灰もほとんど残らないため、環境に対する影響が少ない。

#### 【0100】

【発明の効果】本発明に係る包装材料は、易打ち抜き性、易引き裂き性などの開封性、防湿性、剛性、透明性などに優れている。このような特性を有するため、たと

えば、食品、薬品、器具などの包装に有用であり、特にブリスターパックまたはプレススルーパックの蓋材として用いた場合、内容物の保護性、開封取り出し性に優れ、廃棄時の環境に対する影響が少ない。

#### 【0101】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0102】なお、本発明における各種物性の測定方法および評価方法を次に示す。

（１）熔融流れ指数(MFR)：ASTM D1238に準じて、所定の260℃、荷重2.16kgで測定した。

（２）軟化点(TMA)：デュボン社製Thermal Mechanical Analyzerを用いて、厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した。シート上に石英製針を乗せ、荷重49gをかけ、5℃/分の速度で昇温し、針が0.635mm侵入した温度をTMAとした。

（３）アイゾット衝撃強度：ASTM D256に準拠し、63.5×12.7×3.2mmの射出成形試験片を用いて23℃でノッチ無しアイゾット衝撃強度を測定した。

（４）引張り試験：ASTM D638の方法で測定した。射出成形にてASTM TYPEIVダンベル型を作成し、試験温度23℃、クロスヘッドスピード5mm/分の条件で測定した。

（５）フィルムインパクト：フィルムインパクト用成形品より100×100mmの試験片を切り取り、東洋精機製フィルムインパクトテスターを用いて測定した。衝撃頭の直径は1インチ。

（６）突き刺し強度：直径6mmの半球を先端に有する打ち抜き棒を圧縮試験装置に装着し、23℃、150mm/分の速度で下降させたときに、あらかじめ取り付けおいた試験用フィルムを突き破るときの最大荷重として測定した。

（７）打ち抜き性：ブリスターパックの底材に鋳剤を入れ、実施例または比較例のシートを蓋材としてヒートシールした。その後、底材側のポケットより鋳剤を指で押し出すことにより蓋材のシート押し破り、打ち抜き易さを次の基準で判定した。

○：蓋材はたやすく破壊し簡単に鋳剤を取り出すことが出来た。

×：蓋材が伸び、破壊が困難であった。

【0103】（参考例1～3）表1に実施例及び比較例に使用したエチレンとテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンのランダム共重合体（以下ETCDと称す）の物性を示す。

#### 【表1】

項 目	参考例 1	参考例 2	参考例 3
MFR (g/10min)	27	10	30
TMA (°C)	115	150	90
ノッチ無しIZ衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	15	10	22
引張破断伸び (%)	3	3	50
引張強度 (MPa)	65	65	45

(参考例 4) 参考例 3 の ETCD のランダム共重合体を用いて成形した 230  $\mu$ m 厚みのシートに、圧空成形によりポケットを形成せしめブリスターパックの底材を作製した。

【0104】(実施例 1) 参考例 1 の重合体を用い、押出機の先端に T ダイを備え付けた成形機で 180  $\mu$ m の厚みのシートを作製し物性を測定した。また、参考例 4 のブリスターパック底材のポケットに薬品の錠剤を充填し、上記のシートをヒートシールした後、底材側から錠

剤を指で押し出すことにより蓋材を破り、錠剤の取り出し易さを評価した。結果を表 2 に示す。

【0105】(実施例 2) 参考例 2 の重合体を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で同じ厚みのシートを作製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

(比較例 1) 参考例 3 の重合体を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で同じ厚みのシートを作製し、評価を行った。結果を表 2 に示す。

【表 2】

項 目	実施例 1	実施例 2	比較例 1
突き刺し強度 (Kg/1mm $\phi$ )	1.4	1.0	2.0
フィルムインパクト (kgf/cm)	0.6	0.4	1.8
打ち抜き性	○	○	×

【0106】(実施例 3) 参考例 1 の ETCD のランダム共重合体と密度 0.93 g/cm<sup>3</sup> の線状低密度ポリエチレン (LLDPE) を多層 T ダイ押出機で共押し出して、LLDPE/ETCD/LLDPE=15/80/15  $\mu$ m の構成の多層フィルムを作製した。次いで、参考例 4 のブリスターパック底材のポケットに薬品の錠剤を充填して LLDPE/ETCD/LLDPE=15/80/15  $\mu$ m よりなるフィルムをヒートシールした。このブリスターパックに充填された錠剤を底材側から指で押し出すことにより蓋材を破り、錠剤の取り出し

易さを評価した。結果を表 3 に示す。

【0107】(比較例 2) 実施例 3 の LLDPE/ETCD/LLDPE 多層フィルムの ETCD として参考例 3 の重合体を用いる以外は、実施例 3 と同様の手順で評価を行った。結果を表 3 に示す。

【表 3】

	打ち抜き性
実施例 3	○
比較例 2	×

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 232/00		C 0 8 F 232/00	4 J 1 0 0
255/02		255/02	
277/00		277/00	
283/14		283/14	
C 0 8 G 61/06		C 0 8 G 61/06	
(72)発明者 山本 陽造		(72)発明者 内藤 勲	
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号		京都府京都市西京区大原野西竹の里町一丁目 8-10	
三井化学株式会社内			

(72)発明者 那賀 聡  
京都府京都市右京区山ノ内荒木町15  
(72)発明者 岡地 松男  
京都府京都市西京区松尾木ノ曽町56

Fターム(参考) 3E086 AC07 AD07 BA15 BB02 BB74  
BB87 BB90 CA07 CA28  
4F071 AA15X AA21 AA21X AA76  
AA85 AF02 AF08 AF14 AF19  
AF21Y AF23Y AH04 AH05  
BA01 BB06 BC01 BC04  
4F100 AK02A AK02J AK03B AK04J  
AK08A AK08J AK08K AK62A  
AL03A AL04A AL06A BA01  
BA02 BA15 BA28 GB15 GB18  
JB01 JD04 JK01A JK02A  
JK08A JL00 JL14 YY00A  
4J026 AA12 AA64 BA25 BA34 BA35  
BA36 BA38 CA07 DA17 DB02  
DB05 DB12 DB15 DB32 GA08  
GA09  
4J032 CA33 CA34 CA35 CA36 CA43  
CA45 CA46 CA62 CB01 CB03  
CB04 CB05 CB07 CB11 CB13  
CD02 CD03 CD04 CD05 CD08  
CD09 CF03 CG07 CG08  
4J100 AA02P AR09Q BC48P CA04  
CA31 DA09 DA43 DA51 DA52  
JA58